

# 電析デンドライトのフェーズフィールド解析

岡島 儀尚\* 澁田 靖 鈴木 俊夫

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 8 (2009), pp. 601-607  
Special Issue on Frontiers of Computational Materials Science and Engineering (1)  
© 2009 The Japan Institute of Metals

## Phase-Field Simulation of Dendrite Growth during Electrodeposition

Yoshinao Okajima\*, Yasushi Shibuta and Toshio Suzuki

Department of Materials Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

Effect of the phase-boundary potential at the electrode-electrolyte interface and the anisotropy of interfacial energy on the morphology of the electrodeposits have been investigated by phase-field simulation. In equilibrium system, the change in the phase-boundary potential due to the interfacial curvature satisfies the Gibbs-Thomson effect. The stability analysis of the electrode-electrolyte interface reveals that the marginal wavelength is proportional to the inverse of the square root of the growth velocity of the interface. It is found that the linear relationship between the marginal wavelength and tip radius during electrodeposition satisfies the crystal growth theory confirmed by the dendrite growth in solidification process.

(Received February 10, 2009; Accepted April 8, 2009)

**Keywords:** phase-field model, electrode-electrolyte interface, electrodeposition, dendrite, crystal growth, phase-boundary potential, anisotropy

### 1. 緒 言

電気化学反応による電極-電解質界面での金属の析出は、メッキやエッチング、充電などの様々な電気化学プロセスで観察され、析出形態を制御することの重要性から、電析デンドライトに関する実験研究が数多く報告されてきた<sup>1-6)</sup>。これらの実験で見られる析出メカニズムを理解するため、数値シミュレーションにより、デンドライト生成過程を理解する試みがなされてきた<sup>7-10)</sup>。しかし、複雑な幾何学形状を持つ電析デンドライト生成過程を、定量的に説明できるモデルは確立されておらず、新しい数値解析モデルの構築が必要とされている。

一方、デンドライト成長は、電析に先駆け凝固現象の分野で古くから研究なされてきた。凝固界面の安定性について説明した Mullins-Sekerka による摂動論<sup>11,12)</sup>を基に Langer と Müller-Krumbhaar は、平滑界面の臨界波長  $\lambda_m$  が拡散長  $l$  と毛管長  $d_0$  の幾何平均に比例するとした次式、

$$\lambda_m = 2\pi\sqrt{ld_0} \quad (1)$$

を提案し、界面の安定化パラメータ  $\sigma^*$  をこの波長と先端曲率半径の比として次式を定義した<sup>13)</sup>。

$$\sigma^* = \frac{\lambda_m^2}{\rho^2} \quad (2)$$

この安定化パラメータは、成長速度と過冷度の関係を決めるために不可欠な値である。また、界面の優先成長方位は界面

エネルギー異方性によって記述され、安定化パラメータは異方性強さ  $\nu$  に依存するとした次式、

$$\sigma^* \propto \nu^{7/4} \quad (3)$$

が知られている<sup>14,15)</sup>。

フェーズフィールド法は、凝固デンドライトの動的過程を捉える数値解析手法として発展し、上述の理論解析との一致により、その妥当性を確立してきた<sup>16,17)</sup>。近年では、フェーズフィールド法を電極-電解質界面を含む電気化学プロセスへ適用することが試みられている<sup>18-26)</sup>。例えば Pongsaksawad らはフェーズフィールド法を用いて、Fe-FeO とした 2 元系合金や、異種金属間での電気的な溶錬や精錬プロセスを解析した<sup>23)</sup>。一方、著者らは原子スイッチ<sup>27,28)</sup>における架橋生成と消滅過程<sup>24)</sup>や、CuSO<sub>4</sub> 水溶液からの銅の析出過程<sup>25)</sup>を解析してきた。また、Poisson-Nernst-Plank (PNP) 方程式を基に記述した電荷保存式<sup>29,30)</sup>を用い、電極-電解質の接触界面で生じる相間電位差<sup>31,32)</sup>を取り扱えるモデルを構築してきた<sup>26)</sup>。

しかし、上述の数値モデルは界面エネルギーの異方性を考慮しておらず、電析デンドライトの成長過程における先端形状への影響などが十分に考察されていない。そこで本研究は、前報のモデルを基に界面エネルギーの異方性を考慮したモデルを用い、相間電位差および界面エネルギー異方性による電析デンドライト形状への影響について解析し、凝固中のデンドライト生成理論との比較、電析デンドライト成長過程との関連性を調べることを目的とする。具体的には、円形電極を用いた平衡状態での異方性を含む系における Gibbs-Thomson 効果の確認、電圧を印加したときの界面安定性お

\* 東京大学大学院生 (Graduate Student, The University of Tokyo)

よび定常成長について解析する。

## 2. 解析方法

### 2.1 支配方程式

本研究では、既報<sup>25,26)</sup>で構築した相間電位差を考慮したフェーズフィールドモデルを基に、新たに異方性を考慮したモデルを用いる。具体的には、既報同様、系は単電極でのカチオンの還元反応を対象とし、金属イオン  $M^{z_M}$ 、電子  $e^-$ 、金属イオン以外の物質(アニオン、 $H^+$ 、 $O^{2-}$ )の合計  $A$  の 3 元系モデルとする。系内では電気的中性条件、 $M^{z_M}$  と  $e^-$  が対となる電子授受平衡が成り立つとし、系の自由エネルギー密度は  $M-A$  2 元系として記述する<sup>25)</sup>。一般に、異種相が接触した界面ではそれぞれの電気化学ポテンシャルが等しいとした電気化学平衡が成り立たなければならない。つまり、界面では電気的なエネルギー差とは逆符号の化学的なエネルギー差が存在する。本モデルでは、異相間で化学ポテンシャル差  $\Delta\mu_M$  があることを仮定し、界面を含んだ系の自由エネルギー密度と界面領域での拘束条件として次式を用いる。

$$f_V(\xi, C_M, C_A) = f^\alpha p(\xi) + [f^\beta + C_M^l \Delta\mu_M](1-p(\xi)) + Wg(\xi) \quad (4)$$

$$\frac{df^\alpha}{dC_M^l} = \frac{df^\beta}{dC_M^l} + \Delta\mu_M \quad (5)$$

$$p(\xi) = \xi^3(10 - 15\xi + 6\xi^2) \quad (6)$$

$$g(\xi) = 30\xi^2(1-\xi)^2 \quad (7)$$

ここで、上付き文字  $\alpha$ 、 $\beta$  はそれぞれ電極、電解質を表し、 $f_V$  は自由エネルギー密度、 $C$  はモル分率、 $\xi$  はフェーズフィールド、 $W$  は 2 重井戸型ポテンシャル高さ、 $p(\xi)$  は相比率関数、 $g(\xi)$  は 2 重井戸型関数、 $\Delta\mu_M$  は相間電位差に対応したエネルギーである。上記の関係から、フェーズフィールド方程式、拡散方程式が以下のように導かれる。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \xi}{\partial t} = & M_\xi \left[ \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_\xi(\theta)^2 \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \kappa_\xi(\theta)^2 \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) \right. \\ & + \frac{\partial}{\partial y} \left( \kappa_\xi(\theta) \kappa'_\xi(\theta) \frac{\partial \xi}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa_\xi(\theta) \kappa'_\xi(\theta) \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) \\ & \left. + \frac{\partial p(\xi)}{\partial \xi} \frac{1}{\bar{V}_m} \left( RT \ln \frac{C_{M^{z_M}}^\alpha C_{M^{z_M}}^\beta}{C_{M^{z_M}}^l C_{M^{z_M}}^s} + \Delta\mu_M \right) - W \frac{\partial g(\xi)}{\partial \xi} \right] \quad (8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{M^{z_M}}}{\partial t} = & \nabla \left[ D_{M^{z_M}}(\xi) \{ p(\xi) C_{M^{z_M}}^\alpha (1 - C_{M^{z_M}}^\beta) \right. \\ & \left. + (1-p(\xi)) C_{M^{z_M}}^\beta (1 - C_{M^{z_M}}^\alpha) \} \nabla \right. \\ & \left. \times \left( \ln \frac{C_{M^{z_M}}^\alpha}{1 - C_{M^{z_M}}^\alpha} + \frac{z_M F \psi}{RT} \right) \right] \quad (9) \end{aligned}$$

$\psi$  は外部電位、 $z_M$  は  $M^{z_M}$  イオンの価数、 $C_{M^{z_M}}^\alpha$ 、 $C_{M^{z_M}}^\beta$  は  $M^{z_M}$  の各相の平衡濃度、 $D_{M^{z_M}}(\xi)$  は  $M^{z_M}$  の拡散係数 ( $D_{M^{z_M}}(1) = D_{M^{z_M}}^\alpha$ 、 $D_{M^{z_M}}(0) = D_{M^{z_M}}^\beta$ )、 $\bar{V}_m$  は部分モル体積、 $T$  は系の温度、 $R$  は気体定数、 $F$  はファラデー定数である。フェーズフィールドパラメータである  $M_\xi$ 、 $W$ 、 $\kappa_\xi$  は、合金系の凝固過程のフェーズフィールドモデル<sup>17)</sup>と同様に導くことができ、 $\kappa_\xi(\theta)$  には 4 回対称の界面エネルギー異方性を考慮した形として、

$$\kappa_\xi(\theta) = \kappa_\xi \{ 1 + \nu \cos(4\theta) \} \quad (10)$$

で表される。 $\nu$  は異方性強さ、 $\theta$  は界面の成長方向と  $x$  軸と

の間の角度である。

電流は Nernst-Planck 方程式を基とした伝導種の電気化学ポテンシャルの勾配によって記述する。ここでは、伝導種として電極では  $e^-$ 、電解質では  $M^{z_M}$  とし、具体的には  $M^{z_M}$  の濃度を用いて次式として書かれる。

$$\begin{aligned} \vec{i} = & -\frac{\sigma(\xi)}{Fz_M} \nabla \left[ \frac{1}{2} \left\{ RT \ln C_{M^{z_M}}^l - \left( RT \ln \frac{C_{M^{z_M}}^\alpha}{C_{M^{z_M}}^\beta} C_{M^{z_M}}^s \right) p(\xi) \right\} \right. \\ & \left. + Fz_M \phi \right] \quad (11) \end{aligned}$$

ここで  $\sigma(\xi)$  は各相の電気伝導度、 $\phi$  は内部電位である。電気伝導度は  $\sigma(1) = \sigma_e^-$ 、 $\sigma(0) = \sigma_{M^{z_M}}^l$  を示す。式(11)は、平衡状態  $\vec{i}(\xi, \phi) = 0$  において次の Nernst 式(12)を満たす。

$$\Delta\phi = -\frac{1}{Fz_M} \Delta\mu_{M^{z_M}} \quad (12)$$

本研究では、電荷保存式

$$\nabla \cdot \vec{i}(\xi, \phi) = 0 \quad (13)$$

に式(11)を代入することにより得られる Poisson-Nernst-Planck 方程式を用い、系内の電位ポテンシャルを求める。得られた電位ポテンシャルは、界面での電気双極子の電荷によって生じる表面電位  $\chi$  と、外部電荷、印加電圧によって生じる外部電位  $\psi$  の和として、

$$\phi = \chi + \psi \quad (14)$$

と表される。表面電位の差は相間電位差を表し、その値は外部から与えられる電荷、電圧に依存しないものとする。したがって、式(14)より、 $\psi$  が決定される。

### 2.2 計算方法

フェーズフィールド方程式(8)、拡散方程式(9)、および電荷保存式(13)から導いた Poisson-Nernst-Planck 方程式を連立することにより、フェーズフィールド  $\xi$ 、濃度  $C_{M^{z_M}}$ 、電位ポテンシャル  $\phi$  を求める。フェーズフィールド方程式、拡散方程式の解法には陽的差分法を、Poisson-Nernst-Planck 方程式の解法には、Successive Over-Relaxation (SOR)法を用いる。メッシュサイズは、**3.1** の解析では Gibbs-Thomson 効果を正確に表すため  $5.0 \times 10^{-9}$  m を、**3.2**、**3.3** の解析では定常成長するまでの計算領域が必要であるため、十分な精度で解析できるサイズとして  $2.0 \times 10^{-8}$  m を採用する。拡散方程式の計算に必要な外部電位  $\psi$  は、式(14)に基づき、電位ポテンシャルを表面電位と外部電位に分離することによって決定する。本研究では、相比率を表す関数  $p(\xi)$  が 0.1 以下を満たすことのできる  $\xi$  の値として  $\xi = 0.2$  の場所での電位を表面電位と定義し、電位ポテンシャルから表面電位を引いた電位分布を外部電位とする。境界条件は、**3.1** の平衡解析においては、円形電極を第一象限内で 1/4 の円形で表すために、下および左側の境界で対称境界、上および右側の境界では断熱境界条件を採用する。**3.2** および **3.3** の定常解析においては、成長方向と直交する境界でフェーズフィールド  $\xi|_{x=0} = 1$ 、 $\xi|_{x=L} = 0$ 、濃度  $C_{M^{z_M}}|_{x=0} = C_{M^{z_M}}^\alpha$ 、 $C_{M^{z_M}}|_{x=L} = C_{M^{z_M}}^\beta$ 、電位ポテンシャル  $\phi|_{x=0} = 0$  V、 $d\phi/dx|_{x=L} = \text{cont. } Vm^{-1}$  とした境界、一方、並行する境界で対称境界条件を採用する。

本研究では電極を銅、電解質を硫酸銅水溶液とし、銅電極

Table 1 Physical parameters employed in the simulation.

Physical parameters	Symbol	Value
Partial molar volume/ $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	$\bar{V}_m$	$1.0 \times 10^{-5}$
Interfacial energy/ $\text{Jm}^{-2}$	$\gamma$	0.93
Diffusion coefficient ( $\alpha$ )/ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{M}^+}^\alpha$	$3.7 \times 10^{-13}$
Diffusion coefficient ( $\beta$ )/ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{M}^+}^\beta$	$3.7 \times 10^{-10}$
Electrical conductivity ( $\alpha$ )/ $\text{m}^{-1} \Omega^{-1}$	$\sigma_\alpha$	$5.9 \times 10^2$
Electrical conductivity ( $\beta$ )/ $\text{m}^{-1} \Omega^{-1}$	$\sigma_\beta$	2.7

への銅の析出を想定し解析を行う。系の温度は 293 K とし、解析で用いたパラメータを Table 1 に示す。なお、3.1 における平衡解析では収束時間を早めるため電極での拡散係数を電解質と等しくした ( $D_{\text{M}^+}^\alpha = D_{\text{M}^+}^\beta$ )。他の熱力学パラメータは、既報<sup>25)</sup>での硫酸銅の溶解度曲線より作成した銅の擬似状態図から定義し、その値を用いる。本稿では、電極を構成する物質と析出生成物は同種であることから、以後、析出界面の変化は電極-電解質界面の変化と等価とする。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 平衡状態での曲率効果による相間電位差

一般に、電析界面の局所的な形状は複雑な相互作用によって決定され、場所ごとの界面曲率に依存する。そこで本章では、電圧を印加しない平衡状態において、界面エネルギー-異方性および電極-電解質界面の曲率効果による相間電位差への影響を調べた。1  $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  の系内に、第一象限にあたる 1/4 円形電極を初期電極形状として配置した。Fig. 1 は、初期半径 0.5  $\mu\text{m}$ 、価数 1、 $\text{M}^+$  の化学ポテンシャル差 ( $\Delta\mu_{\text{M}^+}$ ) 1000  $\text{Jmol}^{-1}$ 、異方性強さ 0.06 を与えたときの  $\xi$  の平衡分布を示す。図中の  $\theta$  は、 $x$  軸との角度、 $r$  は角度  $\theta$  で描かれる直線と界面との交点で求められる曲率半径を表す。界面曲率半径は  $\theta=0, \pi/2$  の時に最も小さくなり、 $\theta=\pi/4$  の時に最も大きくなった。さらに、初期円形電極の半径を 0.25 および 0.5  $\mu\text{m}$ 、異方性強さを 0.02, 0.04 および 0.06 とした場合の平衡形状を求め、Gibbs-Thomson 効果について調べた。一般に、4 回対称性を持つ結晶の界面エネルギー-異方性を考慮に入れた Gibbs-Thomson 方程式は次式として表わされる。

$$(\gamma(\theta) + \gamma''(\theta)) \frac{\bar{V}_m}{r} = \mu_{\text{M}^+}^\beta - \mu_{\text{M}^+}^\alpha \equiv \Delta\mu_{\text{M}^+}(r) \quad (15)$$

$$\gamma(\theta) = \gamma(1 + \cos 4\theta) \quad (16)$$

式(15)と式(12)より、界面の曲率効果による相間電位差変化量を表した次式を導くことができる。

$$(\Delta\phi(\infty) - \Delta\phi(r)) / (1 - 15\nu \cos 4\theta) = \frac{\gamma \bar{V}_m}{Fz_{\text{M}}(z_{\text{M}} + 1)} \cdot \frac{1}{r} \quad (17)$$

Fig. 2 に  $\theta=0$  と  $\theta=\pi/4$  の場所における相間電位差変化量と曲率の関係を示す。いずれの異方性強さにおいても、 $\theta=0$  のときの曲率、相間電位差変化量が  $\theta=\pi/4$  のときに比べて大きくなった。また、異方性が強いほど  $\theta=0$  と  $\theta=\pi/4$  での曲率、相間電位差変化量の差が大きくなった。式(17)の解析解を図中、破線で表す。ここでの数値結果はこの解析

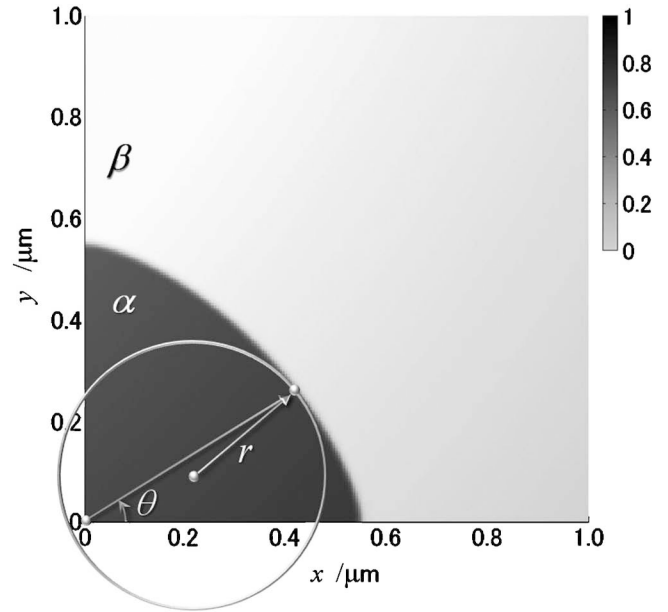


Fig. 1 Equilibrium structure of the circular electrode, with the chemical potential difference of 1000  $\text{Jmol}^{-1}$  at the electrode-electrolyte interface.

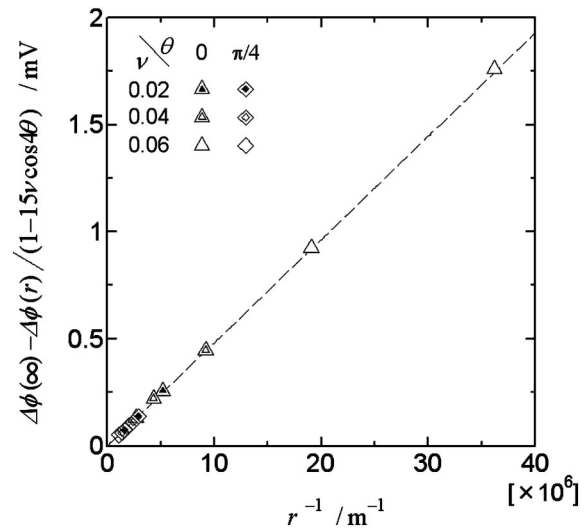


Fig. 2 Variation of phase-boundary potential due to the curvature effect, as a function of the inverse of the curvature radius. The dashed line represents the analytical solutions of the equation (17), which describes the Gibbs-Thomson effect.

解に一致し、界面の曲率効果による相間電位差変化は Gibbs-Thomson 効果を満足することを確認できた。

#### 3.2 電極-電解質界面の安定性解析

電析の初期段階においても、dendroライト成長条件を界面安定性の視点から理解することは重要である。本章では、界面が微小振幅の摂動を受けた場合の界面安定性について議論する。Fig. 3 に、波長  $\lambda$ 、振幅  $\delta$  の正弦波で与えられる電極-電解質の摂動界面形状の模式図を示す。系の大きさとして、電圧の印加方向に 6  $\mu\text{m}$ 、直角方向に 8~12  $\mu\text{m}$  (ただし  $3\lambda$  以上) とした。印加電圧は電解質中の電位勾配が 3000  $\text{Vm}^{-1}$  で一定となるような境界条件として与え、界面形状は

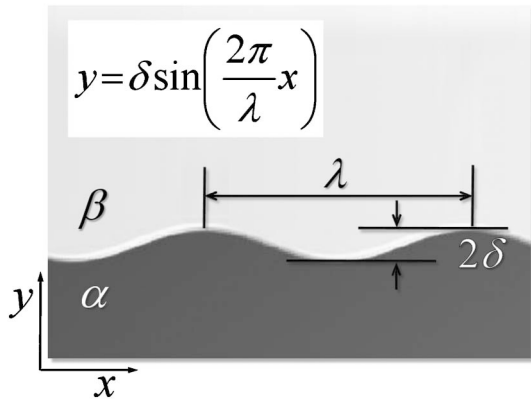


Fig. 3 Schematic image of the interfacial shape of sine curve with amplitude  $\delta$  and wavelength  $\lambda$ .

$\delta = 0.1 \mu\text{m}$  に固定し,  $\lambda = 0.2 \sim 4 \mu\text{m}$  と変化させた. ここでは界面の安定性について解析するため, 正弦波の凸部と凹部の成長速度差から算出される振幅の時間変化  $\dot{\delta}$  を解析する.  $\dot{\delta} > 0$  の場合は摂動界面を増長させる不安定条件,  $\dot{\delta} < 0$  の場合は平滑界面へなろうとする安定条件と定義する. Fig. 4 に異方性強さ 0.02, 0.04, および 0.06, 相間電位差  $-5.2, 0$ , および  $5.2 \text{ mV}$  とした場合の, 波長を関数とした振幅時間変化  $\dot{\delta}$  を示す. いずれの異方性強さにおいても, 波長の増加に伴って  $\dot{\delta}$  は増加し, 負の値である安定条件域から正の値である不安定条件域へとシフトした. 相間電位差が正であるほど, 長い波長で不安定条件域になることが示された. 相間電位差が負であるほど  $\dot{\delta}$  の極大値は大きくなり, また, 同じ負の相間電位差で比較した場合, 異方性が強いほどその極値はさらに大きくなった. つまり, 相間電位差が負であること, 異方性が強いことは界面形状を不安定にさせる因子であると言える. 安定条件域から不安定条件域へシフトする  $\dot{\delta} = 0$  のときの波長を臨界波長  $\lambda_m$  と呼ぶ. いずれの異方性強さにおいても臨界波長の大きさは, 相間電位差と正の相関関係を持った. 一方, 臨界波長をもつ界面の印加電圧方向への成長速度は, 相間電位差と負の相関関係を持った. したがって, 相間電位差を介して, 臨界波長と成長速度との間で相関関係があることが示唆される.

Fig. 5 に, 異方性強さ 0.02, 0.04, および 0.06 の場合での, 相間電位差を介して得られた臨界波長と成長速度の相関性を示す. 臨界波長と成長速度の間に負の相関関係があることが確認できる. 第 1 章で述べたとおり, 凝固プロセスにおける臨界波長は拡散長の平方根で表わされた(式(1)). 一般に, 拡散長は成長速度の逆数 ( $\propto v^{-1}$ ) で表されることから, 式(1)は次のように整理できる.

$$\lambda_m \propto v_{\lambda_m}^{-1/2} \quad (18)$$

ここで,  $v_{\lambda_m}$  は臨界波長を持つ界面の成長速度である. 各異方性強さにおける式(18)の解析解を Fig. 5 中に直線で示す. ここでの数値結果はこの式にほぼ一致することが確認された. したがって, 電析過程における臨界波長と相間電位差の間にも, 凝固プロセスの結晶成長理論の関係が成り立つことが分かった.

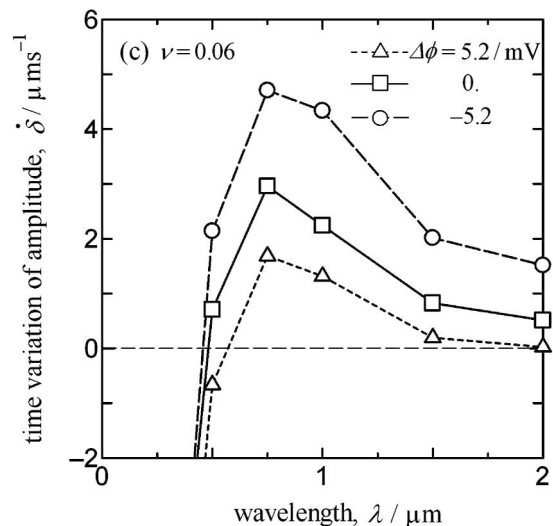
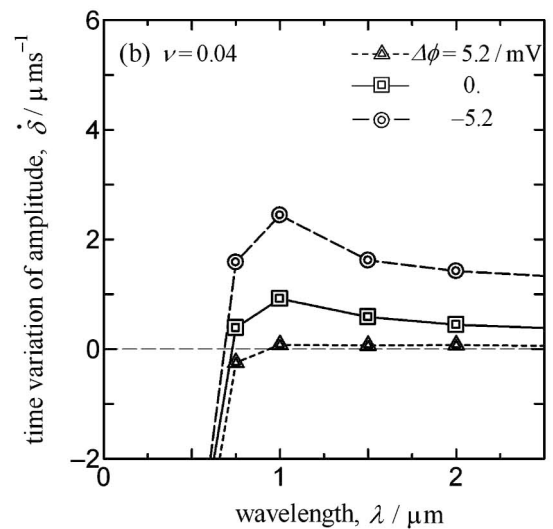
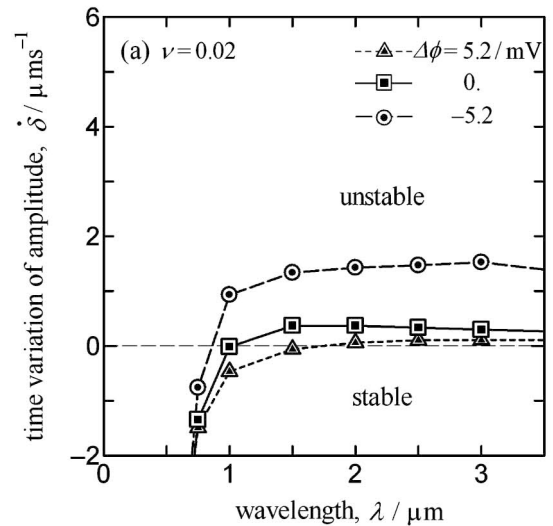


Fig. 4 Time variation of amplitude  $\dot{\delta}$ , as a function of the wavelength of the sinusoidal interface calculated with various anisotropy of the interface of (a)  $\nu = 0.02$ , (b)  $\nu = 0.04$  and (c)  $\nu = 0.06$ .

### 3.3 電極-電解質界面の定常成長解析

前章では, 微小時間での初期核形成の安定性について解析した. 本章では, 定常状態まで成長した際の電析形状につい

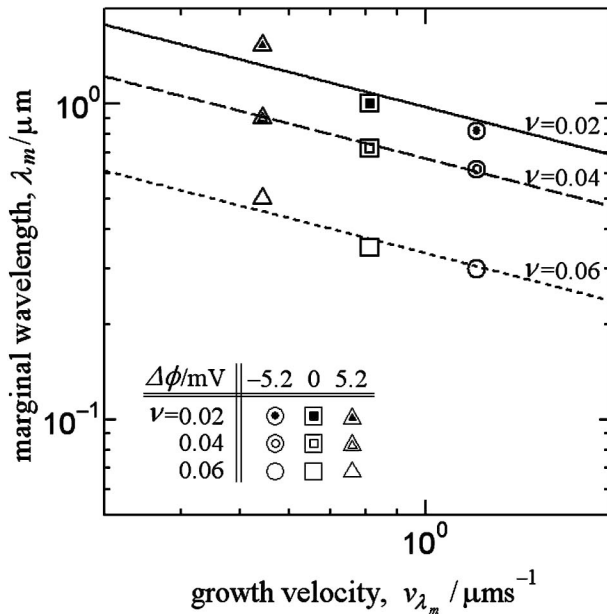


Fig. 5 Correlation between marginal wavelength and growth velocity of the interface. Lines represent the proportional relation defined by the equation (18) for various anisotropies of the interface.

て解析を行う。計算条件は、系のサイズを  $6 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  とし、初期界面には核生成ポイントとして三角形状(底辺  $1 \mu\text{m}$ , 高さ  $0.5 \mu\text{m}$  の直角二等辺三角形)を、印加電圧  $3000 \text{ Vm}^{-1}$  を与える。Fig. 6は電極側の境界からの位置  $x = 5 \mu\text{m}$  まで成長した時の相間電位差  $\Delta\phi = -5.2 \text{ mV}$ , 異方性強さ  $0.02, 0.04$  および  $0.06$  としたときの電位の2次元分布を示す。縦軸は電位を表す。界面では相間電位差が生じ、この相間電位差に沿って描かれる形状は電極( $\alpha$ 相)の分布に対応する。図より、電位勾配は電析先端へと集中し、その先端が優先成長することによって、より突出した形状を持った。また、異方性が強いほど、電析先端の曲率半径は小さくなった。この結果は3.2で示した、異方性が強いほど臨界波長は短いという結果と一致する。Fig. 7に、相間電位差の違いによる界面形状の変化を、異方性強さ  $0.02, 0.04$  および  $0.06$  それぞれについて示す。Fig. 7(a)(異方性強さ  $0.02$ )内で描かれる円の半径  $\rho$  は、 $\Delta\phi = -5.2 \text{ mV}$  の場合の先端曲率半径を示す。同じ相間電位差で比較すると、異方性が強いほど曲率半径は小さくなった。また、同じ異方性強さでは、相間電位差と曲率半径の間で正の相関を持った。

さらに、上述の印加電圧  $3000 \text{ Vm}^{-1}$  の条件に加え、印加電圧  $5000 \text{ Vm}^{-1}$  を与えた場合の成長位置  $x = 5 \mu\text{m}$  で得られるそれぞれの曲率半径と成長速度の関係をまとめたものをFig. 8に示す。同じ異方性強さで比較した場合、高印加電圧、または相間電位差が負であるほど成長速度は大きくなった。また、成長速度が大きくなるにつれ、曲率半径は小さくなった。電析界面の成長速度は界面へ供給される金属イオンのフラックス量によって決定される。高印加電圧、または相間電位差が負であることは、フラックスを増量させることに対応することから、界面の成長速度を増加させた。電析先端の曲率半径と成長速度に負の相関が確認されたが、凝固中の

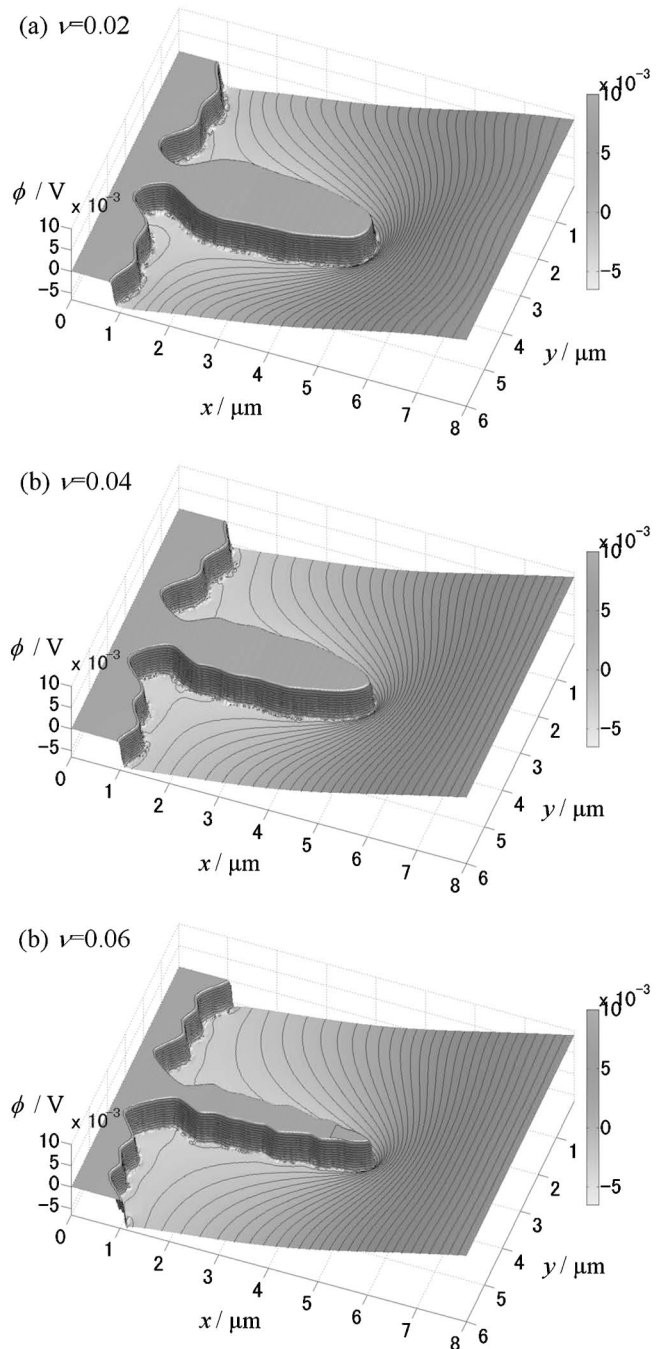


Fig. 6 Distributions of the electric potential when the tip of the electrodeposit grows  $5 \mu\text{m}$ , for the anisotropy of (a)  $\nu = 0.02$ , (b)  $\nu = 0.04$  and (c)  $\nu = 0.06$ .

デンドライト成長に関しては、定常成長中の曲率半径と成長速度との間で次式が成り立つことが知られている。

$$\rho \propto v_{\rho}^{-1/2} \tag{19}$$

Fig. 8中に、式(19)の両辺の対数をとって出てくる傾き  $-1/2$  に対応する直線を記す。いずれの異方性強さにおいても数値解析の結果は、式(19)の関係を満たし、電析デンドライトに関しても、電析先端の曲率半径と成長速度の間に式(19)の関係が成り立つことが確認された。

以上の安定性解析と定常成長解析から得られた臨界波長と先端曲率半径は、相間電位差、異方性強さと成長速度に依存することを示した。式(2), (3), (18), (19)より、臨界波長

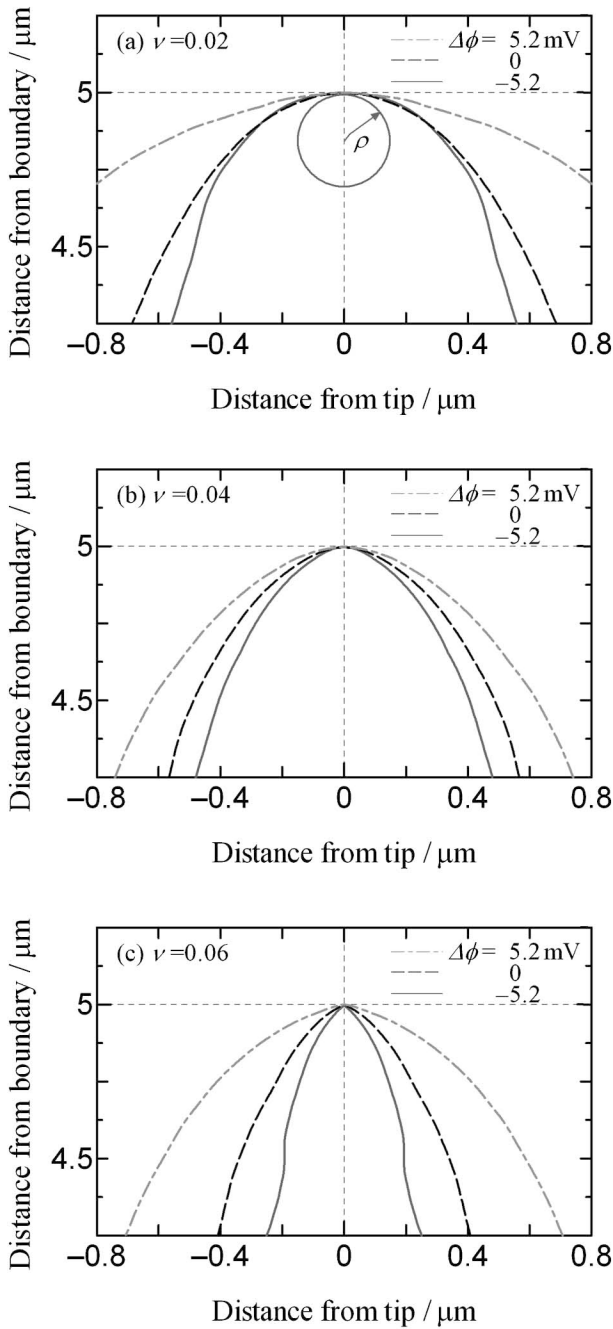


Fig. 7 Comparison of the interfacial shapes between the case with the phase-boundary potential of -5.2, 0, 5.2 mV, for the anisotropy of (a)  $v=0.02$ , (b)  $v=0.04$  and (c)  $v=0.06$ .

を持った界面の成長速度  $v_{\lambda_m}$  と、定常成長中の電析先端の成長  $v_p$  速度を用いて、

$$\rho \propto v^{-7/8} \left( \frac{v_p}{v_{\lambda_m}} \right)^{1/2} \lambda_m \quad (20)$$

という関係を導くことができる。Fig. 9に、計算結果の先端曲率半径と式(20)の右辺との関係を示す。図中、破線は0を通る全点の最小二乗近似直線を表す。図より、臨界波長と定常成長中の先端曲率半径との間では式(20)を満足した。以上の結果より、電析デンドライトの先端曲率半径と臨界波長との相関性は、凝固におけるデンドライト成長および結晶成長における理論を満足することがわかった。

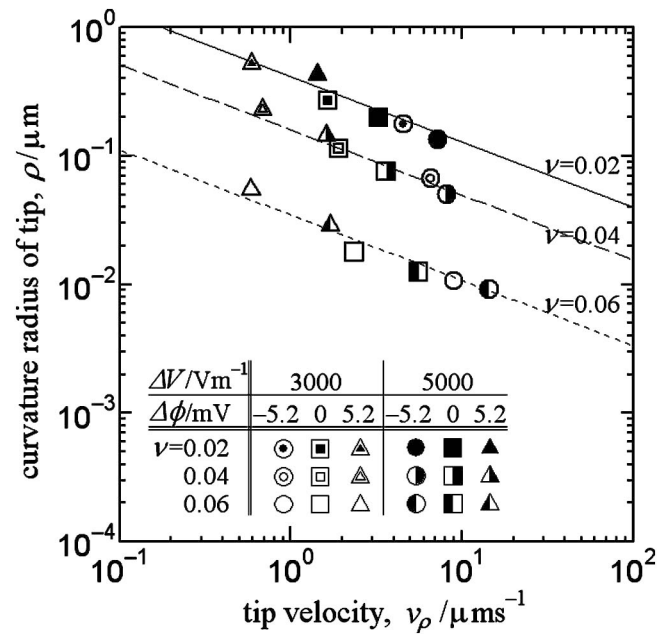


Fig. 8 Curvature radius of tip as a function of growth velocity. Lines represent the proportional relation defined by the equation (19) for various anisotropies of the interface.

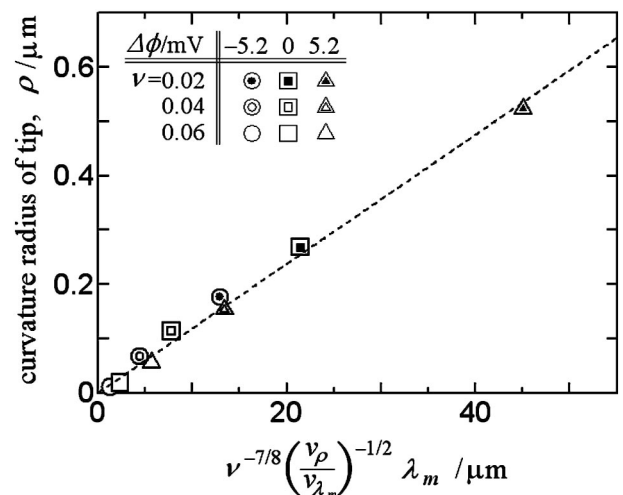


Fig. 9 Relationship between curvature radius of the tip with the anisotropy of interfacial energy and marginal wavelength  $\lambda_m$ . Dashed line represents the proportional relation defined by the equation (20).

#### 4. 結 言

電極-電解質界面を含む電気化学プロセスへ適用したフェーズフィールドモデルを用い、相間電位差および界面エネルギー異方性による電析デンドライト形状への影響について解析した。電圧を印加しない平衡状態での円形電極において、界面エネルギー異方性を考慮した界面曲率と相間電位差変化量の間でGibbs-Thomson効果が成り立つことを確認した。また、正弦波で与えられる電極-電解質摂動界面の界面安定性解析において、相間電位差、異方性強さに応じた臨界波長を求め、その値は界面の成長速度の平方根に反比例する

こと, さらに, 定常状態まで成長した際の電析の曲率半径は, 異方性強さが大きいほど小さくなり, その半径は成長速度の平方根に反比例することを示した. 以上の安定性解析による臨界波長と, 定常解析によるデンドライト先端曲率半径は線形関係を持つことがわかった. 以上の解析結果は, 電析デンドライトと凝固デンドライトに共通性を見出し得ることを示した.

本研究は, 文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究(439)「高温ナノイオンクスを基盤とするヘテロ界面制御フロンティア」の支援を受けました. 本研究に関して有益な御助言をくださった東京大学大学院工学系研究科 山口周教授に厚く御礼申し上げます.

## 文 献

- 1) Y. Sawada, A. Dougherty and J. P. Gollub: *Phys. Rev. Lett.* **56**(1986) 1260–1263.
- 2) F. Sagués, M. Q. L. Salvans and J. Claret: *Phys. Rep.* **337**(2000) 97–115.
- 3) M. Q. L. Salvans, P. P. Trigueros, S. Vallmitjana, J. Claret and F. Sagués: *Phys. Rev. Lett.* **76**(1996) 4062–4065.
- 4) M. Q. L. Salvans, F. Sagués, J. Claret and J. Bassas: *Phys. Rev. E* **56**(1997) 6869–6876.
- 5) L. Gerth and F. Lopicque: *J. Electrochem. Soc.* **143**(1996) 3910–3917.
- 6) U. Heim and G. Scwitzgebel: *Nanostruct. Mater.* **12**(1999) 19–22.
- 7) J. N. Chazalviel: *Phys. Rev. A* **42**(1990) 7355–7367.
- 8) T. W. Witten and L. M. Sander: *Phys. Rev. B* **27**(1983) 5686–5697.
- 9) J. Elezgaray, C. Léger and F. Argoul: *Phys. Rev. Lett.* **84**(2000) 3129–3132.
- 10) M. O. Bernard, M. Plapp and J. F. Gouyet: *Phys. Rev. E* **68**(2003) 011604.
- 11) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: *J. App. Phys.* **34**(1963) 323–329.
- 12) W. W. Mullins and R. F. Sekerka: *J. Appl. Phys.* **35**(1964) 444–451.
- 13) J. S. Langer and M. Krumbhaar: *Acta Metall.* **26**(1978) 1681–1687.
- 14) Y. Saito, G. G. Wood and M. Krumbhaar: *Phys. Rev. A* **38**(1988) 2148–2157.
- 15) A. Barbieri and J. S. Langer: *Phys. Rev. A* **39**(1989) 5314–5325.
- 16) A. Karma and W. J. Rappel: *Phys. Rev. E* **57**(1998) 4323–4349.
- 17) S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki: *Phys. Rev. E* **60**(1999) 7186–7197.
- 18) A. C. Powell IV, Y. Shibuta, J. Guyer and C. Becker: *JOM* **59** No. 5 (2007) 35–43.
- 19) H. Assadi: *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.* **14**(2006) 963–974.
- 20) B. C. Han, A. Van der Ven, D. Morgan and G. Ceder: *Electrochimica Acta* **49**(2004) 4691–4699.
- 21) J. E. Guyer, W. J. Boettinger, J. A. Warren and G. B. McFadden: *Phys. Rev. E* **69**(2004) 021603.
- 22) J. E. Guyer, W. J. Boettinger, J. A. Warren and G. B. McFadden: *Phys. Rev. E* **69**(2004) 021604.
- 23) W. Pongsaksawad, A. C. Powell IV and D. Dussault: *J. Electrochem. Soc.* **154** No. 6 (2007) F122–F133.
- 24) Y. Shibuta, Y. Okajima and T. Suzuki: *Scr. Mater.* **55**(2006) 1095–1098.
- 25) Y. Shibuta, Y. Okajima and T. Suzuki: *Sci. Technol. Adv. Mater.* **8**(2007) 511–518.
- 26) Y. Okajima, Y. Shibuta and T. Suzuki: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, submitted.
- 27) K. Terabe, T. Nakayama, T. Hasegawa and M. Aono: *J. Appl. Phys.* **91**(2002) 10110–10114.
- 28) T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura, T. Hasegawa, T. Nakayama and M. Aono: *Appl. Phys. Lett.* **81**(2003) 3032–3034.
- 29) Z. Schuss, B. Nadler and R. S. Eisenberg: *Phys. Rev. E* **64**(2001) 036116.
- 30) D. Gillespie, W. Nonner and R. S. Eisenberg: *J. Phys. Condens. Matter.* **14**(2002) 12129–12145.
- 31) J. O'M. Bockris: *Energy Conversion* **10**(1970) 41–43.
- 32) S. Trasatti: *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **52**(1974) 313–329.